


**BULK POLYMERIZATION FOR MANUFACTURING HIGH SOLID CONTENT
HOMOGENEOUS COPOLYMER**

Publication number: JP60215007
Publication date: 1985-10-28
Inventor: JIYURIA EE BURANDO; RII DABURIYU MOOGAN
Applicant: JOHNSON & SON INC S C
Classification:
- **international:** **C08F2/02; C08F2/02; (IPC1-7): C08F2/02; C08F20/02**
- **european:** C08F2/02
Application number: JP19850037770 19850228
Priority number(s): US19840584661 19840229

Also published as:

 EP0156170 (A1)
US4546160 (A1)
BR8500900 (A)
EP0156170 (B2)
EP0156170 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP60215007

Abstract of corresponding document: **US4546160**

A process to continuously bulk polymerize acrylic monomers to prepare low molecular weight, uniform, polymers employs minor amounts of initiator and, optionally solvents, at short residence times and moderate reaction temperatures to provide high yields of a product suitable for high solids applications.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-215007

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月28日

C 08 F 20/02
2/02

8319-4J
7102-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全19頁)

⑮ 発明の名称 高固形分、均一共重合体製造用塊状重合法

⑯ 特 願 昭60-37770

⑰ 出 願 昭60(1985)2月28日

優先権主張 ⑱ 1984年2月29日 ⑲ 米国(US) ⑳ 584661

㉑ 発 明 者 ジュリア エー・ブラ アメリカ合衆国・53406 ウィスコンシン、ラシン、アバ
ンド ートメント 1, インディアン ヒルズ ドライヴ 4810

㉒ 発 明 者 リー ダヴリュ・モー アメリカ合衆国・53406 ウィスコンシン、ラシン、バス
ガン テル レーン 5529

㉓ 出 願 人 エス.シー.ジョンソ アメリカ合衆国・53403 ウィスコンシン、ラシン、ハウ
ン アンド サン, イ ア ストリート 1525
ンコーポレーテッド

㉔ 代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 高固形分、均一共重合体製造
用塊状重合法

2. 特許請求の範囲

1. 連続的に(a)溶融樹脂混合物を含有する連続混合反応域に(i)少くとも一種のアクリル単量体と、(ii)重合開始剤と上記アクリル単量体のモル比が約0.0005:1~0.06:1となる量の重合開始剤と、(iii)アクリル単量体重量基準で約0~25%の反応溶媒とを供給し、上記溶融樹脂混合物は未反応アクリル単量体とアクリル重合体製品から成るものであり、(b)(i)前記反応域内の上記供給アクリル単量体の滞留時間を少くとも約1分とし、そして(ii)前記反応域内での反応混合物を予め定めた量に維持するよう上記反応域通過流量を十分に維持し、(c)溶融樹脂混合物を加工が容易で、均一な、濃縮重合体製品に加速転化するのに十分な反応温度に昇温維持する工程から成ることを特

徴とする分子量分布が狭く、発色団含有量が低い、高固形分で低分子量のアクリル重合体製品を高収率で製造する連続塊状重合法。

2. 温度が約180℃~270℃の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の重合法。
3. 少くとも二種のアクリル単量体を反応域に供給することを特徴とする特許請求の範囲第1項、または第2項に記載の重合法。
4. アクリル単量体が約50~90重量%の非官能性アクリル単量体と、約5~50重量%の官能性アクリル単量体を含むことを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の重合法。
5. 滞留時間が約1~30分の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項に記載の重合法。
6. 重合体製品を未反応単量体と反応副生物から分離する工程を特徴とする特許請求の

- 範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の重合法。
7. 開始剤は半減期が100℃で約10時間であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載の重合法。
8. 開始剤が過酸化化物、またはヒドロペルオキシドであることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の重合法。
9. 開始剤を0.005:1～0.04:1のモル比で用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の重合法。
10. 開始剤を約0.005:1～0.015:1のモル比で用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載の重合法。
11. 溶媒が高沸点の(I)芳香族アルコール、(II)アルコール、またはグリコール・エーテル、エステル、混合エーテル、混合エステル、
- アクリル酸ヒドロキシアルキル、またはメタクリル酸ヒドロキシアルキルから成る架橋性熱硬化性重合体が形成できるようにすることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の重合法。
16. 官能性アクリル単量体がアクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシヘキシル、およびこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の重合法。
17. 熱硬化性重合体は数平均分子量が約1000～2500、多分散性比が約1.5～3、分布指数が約5.0以下であることを特徴とする特許請求の範囲第15項に記載の方法の製品。
3. 発明の詳細な説明
- 本発明は分子量が均一な共重合体の製造法
- (ポリ)アルキレン・グリコール・ジアルキル・エーテル、および何炭化水素留分から選択されることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第10項のいずれか1項に記載の重合法。
12. 反応温度を約215°～270℃の範囲に維持することを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の重合法。
13. 反応温度を約180°～215℃の範囲に維持し、充分な反応溶媒と開始剤を用いて数平均分子量が約1000～2500、多分散性比が約3以下、分布指数が約5までの重合体製品を得ることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の重合法。
14. 滞留時間が約1～20分であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の重合法。
15. 単量体供給を60～90重量%のアクリル酸アルキルエステル、またはメタクリル酸アルキルエステルと10～40重量%の
- に関するものであり、特に塗料、流体、可塑性、滑剤等に用いるのに適した、重量分布が狭く、高固形分で低分子量の共重合体の製造法に関するものである。
- これまでに従来の溶媒系工業用仕上材料および塗料には多くの問題があつた。溶媒は被処理物と環境を汚染し、容易に引火し、毒性があり、また高価で、仕上りの品質を低下し、当然透明であるべき仕上りを着色したりする。このような溶媒系仕上げ材料の代りとして、プラスチック工業界の動向は高固形分液状塗料の方向に向つてきた。典型的なこのような塗料は固形分含有量(不揮発分)が少くとも約70%である。
- 高固形分塗料は従来の溶媒希釈塗料よりも著しい長所がある。空気汚染がなく、使用時のヒュームの発散が少く、またはなくなり、材料的に、使用エネルギー的に、また労力的にみてその製造に必要なエネルギーが少くてすみ、溶媒系と異なり火災上、毒性上の問題

が殆んどない。

また、高固形分塗料は、例えば無溶媒系、水担持系、粉末系、および非水性分散系の如きほかの高固形分溶液よりも実質的な長所があり、また、性質のバランスが更によい。

高固形分塗料の製造上、利用上の一歩の離点は粘度の選択と調整にあると考えられている。約0.1～5ポイズの好ましい範囲に粘度を調整するには低分子量の樹脂、またはオリゴマーを単独で、または反応溶媒と一緒に用いることが望ましいことが判つている。高分子量の樹脂は通常粘度が高すぎて、高固形分塗布には用いられない。従来の方法で製造した低分子量樹脂(M_n : 500～6000、特に1000～3000)は著しい欠点がある。

低粘度で、総合塗布性能のよい樹脂を得るには、分子量分布の極めて狭い樹脂を作る必要があることが判つた〔高橋：高固形分塗料の最近の進歩(Recent Advances In High

Solids Coatings)、ポリマ・プラスト・テクノロ・エンジ。(Polym. Plast. Technol. Eng.) 15(1)、第1、第10頁(1980)〕。高分子量の重合体部分の存在が高固形分で低分子量の樹脂の粘度特性に影響することが主張されている。高分子量部分が相対的に存在するか、しないかは多分散性比と分布指数によつて示される。

多分散性比(M_w/M_n 、 W/N 、または重量平均分子量の数平均分子量に対する比)は当該技術分野の科学者にとつて極めて重要である。平均分子量が同じでも、分子の多分散性が異なる製品は溶液粘度が異なる。多分散性が高い製品は常に溶液粘度が高い。これは高分子量部分が低分子量部分よりも粘度への貢献度が著しく高いためである。

比降平均分子量 M_z として知られているもう一つの分子量の尺度がある。相対的には $M_n < M_w < M_z$ である。分子がただ一種類だと、 $M_n = M_w = M_z$ である。しかし、この理論的表示

はフリー・ラジカル重合法で製造した重合体にはあてはまらない。

M_z は分子量の範囲の高分子量部での分子数のむしろ特定の尺度である。分布指数、または(M_z/M_n 、または Z/N)の比は任意の樹脂の分子量分布範囲の主要な尺度であり、高分子量部が存在するか、しないかを示すものである。分布指数の高い製品は溶液粘度が高く、塗布性が望ましくないようになる。現在の工業標準では高固形分塗料系に適した樹脂の製造法は充分に融通性があつて、目的の製品の分子量とその多分散性及び分散比を市場の要求にあわせて増加、または低下できるものであることが要望されている。

更に、分子量の極めて低いもの(二量体、三量体、等)を過度に含有した製品は数平均分子量(M_n)が歪み、製品の性質を反映しなくなるし、そして標準以下の性質を製品にもちこむことになる。これらの二量体、三量体および分子量が極めて低いオリゴマーは目的

の製品と較べて、特にターポリマーまたはテトラポリマーを製造する場合には製品を極めて不均一、または不均質にするものである。

高固形分塗料組成物の用途にはカン、コイル、織物、ビニル、紙、自動車、家具、磁気ワイヤ、電気製品、金属パーツ、木質パネル、床の塗料、および仕上材料がある。このような高固形分樹脂のこれ以外の典型的な用途としてはペンキ、インキ、接着剤、等があり、粘着付与剤、分散剤、潤滑剤、機能液、等に用いられる。このような用途では共重合体は硬質単量体、軟質単量体、カルボン酸基、アミン基、等のような官能基がある単量体のような広範囲の種類の単量体から生成することが必要とされる。

アクリル樹脂の優れた長所により M_n が500～6000の範囲の高固形分で低分子量のアクリル(共)重合体を製造することが試みられてきた。アクリル樹脂の長所としてはその価格が比較的安いこと、色が透明であること、

屋外耐久性が良いこと、耐薬品性が変えられること、熱安定性が良いことが挙げられる。分子量分布が狭く、色が良く、実用上十分に粘度の低い広範囲の高固形分で低分子量の非スチレン系アクリル重合体製品を高収率で製造する方法はこれまで完全に成功をみなかった。

米国特許第4,414,370号は熱的に反応開始する塊状重合法を用いて狭い分子量分布の樹脂を連続的に製造する方法を開示している。この方法では高固形分塗料に用いるのに適した分子量の樹脂を製造しているが、この方法は第一にスチレン型の単量体の熱的反応開始に左右されるものと考えられる。この特許に開示の方法は少くとも一種のモノアルケニル芳香族単量体の存在が必要である。

M_n が600～5000の分子量分布の比較的狭い或る種の特定のアクリル・オリゴマーを製造する陰イオン重合法が米国特許第4,064,161号に開示、提案されている。

変化し、屋外耐候性が劣るものである。更に、チオール化合物を多量に用いることが必要で、これは形成する重合体の主鎖組成に顕著な影響がある。米国特許第3,080,348号にはスチレン-アクリレート系の分子量は反応温度を上げると低下することが示されている。しかし、この特許には米国特許第4,075,242号で指摘されたように500～6000の範囲の低分子量重合体を製造する試みは含まれていないといえることができる。

米国特許第4,276,432号には M_n (蒸気相浸透圧法として記載されている)が750～5000のアクリル、および/もしくはスチレン共重合体の製造法が記載されている。反応溶媒は単量体の40～70重量%の添加量であることが必要である。反応時間が長く、1～10時間である。この方法で用いる多量の溶媒のために過剰溶媒のストリッピング操作が必要で、また供給時間が長いことは労力上、費用上、また不当に時間がかかりエネルギー的に効率が良くないという点でこの方法を効率の良いものにしていく。可燃性で毒性があり、重合体を汚染する溶媒を過剰量に用いることが重要な問題である。

その多分散性は1.1～3であるといわれているが、この陰イオン重合法には明白な欠点があり、開始剤の一部が実質的に残留すること、スチレン型単量体とアクリル単量体の共重合ができないこと(米国特許第4,137,389号で指摘されている)、アクリル酸またはメタクリル酸のオキシアルキルエステルの共重合が出来ないことである。更に、架橋を目的としたヒドロキシル官能基含有オリゴマーを得るのに加水分解、またはエステル交換工程が必要である。また、この陰イオン重合法はアクリル酸エステル単量体とメタクリル酸エステル単量体とを共重合させることは明らかにできない。

低分子量アクリル共重合体を製造する従来のフリー・ラジカル開始重合法にはいろいろの欠点がある。米国特許第3,028,367号ではこの目的に有機チオール化合物を用いることを提案している。これらのチオールで作った製品は一般に臭いが不快で、色安定性が

これまで、米国特許第2,496,653号、第3,859,268号に開示されているように溶媒も、触媒性開始剤も、分子量調節剤も用いずに連続塊状重合法でスチレン単量体を単独重合して平均分子量(M_w)が20,000～100,000の高分子량重合体が生成された。約200℃以上の温度では熱的に反応開始するスチレン重合では望ましくない分子量のもの(二量体、三量体、等)が生成され、分子量範囲が拡大し、多分散性(M_w/M_n)が高くなる。これの例外としては米国特許第4,414,370号と1983年6月15日に出版した同一出願人の米国特許出願第3,887,764号がある。

米国特許第4,117,235号にはアクリル単量体のバッチを230℃～280℃の温度

で連鎖移動剤または溶媒の存在下、または不在下で密封ガラス管内で熱重合することができ、数平均分子量が約5000以下のアクリレート重合体が生成することが開示されている。反応時間は16～18時間と過度に長いこの重合法は回分法として多量の単量体を添加し、次いで反応温度で長時間煮込んで行われる。

米国特許第3,979,352号には M_n が600～4000と云うスチレン-アクリル共重合体が開示されている。この共重合体の製造法は加熱管内で行われる。多分散性、分布指数の記載はなにもない。

固形分が高く、分子量分布が狭く、溶液粘度の低い透明なアクリル型共重合体を得るために、当該技術は広範囲の硬質、軟質、熱可塑性、または熱硬化性共重合体と反応性があるものを選択的に製造できる迅速で、効率が良く、収率の高い方法をこれまで追求してきた。その方法は安全で、エネルギー効率がよ

く既存の装置を長期の超高温操作に必要な改修をあまりしないで使えるものとしている。

連続塊状重合法が費用上、製品の品質上、また安定性からみてアクリル共重合体を製造するのに極めて有利であるとされてきた。多量の溶媒と開始剤を使う溶液型回分法は不充分であることが判つている。すなわち、米国特許第4,328,327号に報告されているように、溶媒を含めてあまりにも多くの不純物が重合体中に残留し、製造した重合体の品質は低くなり、また効率も低くなるからである。この提案の連続法では反応滞留時間が最大10時間にもなる。また、純度が問題であるときは、重合開始剤を使わないことがよいと指摘されており、反応温度は約160℃以下といわれている。

従つて、当該技術では高固形分の塗料に適した高純度、低分子量のアクリル重合体を高収率で選択的に製造できる連続塊状重合法が追求されてきた。「アクリル重合体」なる用

語はアクリル単量体を重合して形成した付加重合体を指す。目的のアクリル重合体は分子量分布が狭く、溶液粘度が低く、二量体及び三量体含有量が低く、揮発分含有量が低く、色の良いことが必要である。また、この重合法はエネルギー効率が良く、従来からの装置に使用できることが必要である。

上記の目的、およびこれ以外の目的は連続的に(a)溶融樹脂混合物を含有する連続混合反応域に(i)少なくとも一種のアクリル単量体と、(ii)重合開始剤と上記アクリル単量体のモル比が約0.0005:1～0.06:1となる量の重合開始剤と、(iii)アクリル単量体重量基準で約0～25%の反応溶媒とを供給し、上記溶融樹脂混合物は未反応アクリル単量体とアクリル重合体製品から成るものであり、(b)(i)前記反応域内の上記供給アクリル単量体の滞留時間を少なくとも約1分とし、そして(ii)前記反応域内での反応混合物を予め定めた量に維持するよう上記反応域通過流量を十分に維持し、

(c)溶融樹脂混合物を加工が容易で、均一な、濃縮重合体製品に加速転化するのに十分な反応温度に昇温維持する工程から成る分子量分布が狭く、発色団含有量が低い、高固形分で低分子量のアクリル重合体製品を高収率で製造する連続塊状重合法により達成される。

本発明の方法での流量は一般に反応域内での単量体の滞留時間が約1～30分になるように調整する。反応温度は選択した単量体の特性、開始剤と溶媒を用いるときはこれらの量、選択した流量、目的の重合体製品の性質にもとづいて約180℃～270℃とすることができる。正確な反応開始機構は不明であるが、存在する少量の重合開始剤が生成する重合体の純度、重量分布、分子量、収率を調整するのに寄与している。溶媒を用いるときは、溶媒は製品の粘度を下げ、必要な反応温度を下げるのに寄与し、(恐らく連鎖移動剤として)製品の分子量を低下させるのに寄与していると考えられ、また、製品の転化率と

均一性を改善していると考えられる。

75～99%のオーダーで不揮発分(n.v.)を含有する高固形分含有のアクリル重合体は本発明の方法により理論収率の少くとも約75%の転化率(単量体から重合体へ)で製造できることが判つた。本発明の方法で製造したアクリル重合体は、典型的には多分散性が約1.5～3、分布指数が約5.0以下、 M_n が約1,000～2,500であることが特徴である。特記しない限り、分子量はゲル透過クロマトグラフィにより測定した。

本発明により製造したアクリル重合体のガラス転移温度は分子量と組成の両方に依存している。重合体製品は多くは目的の最終用途により固体、または液体として選択的に形成することができる。本発明の方法は従来からの連続攪拌反応装置を使うことができる。

一般に、アクリル単量体単独、または多くは官能性単量体を含有している二種、またはそれ以上のアクリル単量体の混合物のいずれ

かを少量の開始剤、必要とあれば少量の溶媒と共に連続的に単量体混合物と同じアクリル単量体比の溶融樹脂含有反応域に供給する。溶融樹脂を(反応溶媒が存在するときは反応溶媒も)予め設定した反応温度に維持して目的の分子量と分布の重合体を得る。反応生成物は系内で溶融樹脂か一定のレベルを保つように単量体を供給するのと同じ流量で反応域からポンプで取出す。

重合体製品の未反応単量体、および/もしくは溶媒含有量を低下させるために、溶融樹脂混合物を分離手段にかけて、未反応単量体および/もしくは溶媒および任意の揮発性副生物を除去、または減少させることもできる。このような未反応単量体、および/もしくは溶媒は回収して、系内で再使用することもできる。このほかの目的と長所は以下の本発明の詳細な説明から明らかになると考える。

本明細書で用いる用語「アクリル単量体」はアクリル酸、またはメタクリル酸、アクリル

ル酸のエステル、またはメタクリル酸のエステル、これらの誘導体及びこれらの混合物を含むものである。適切なアクリル単量体は例えば下記のメタクリル酸エステルを含む。すなわち、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-アミル、メタクリル酸*n*-ヘキシル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸*N*, *N*-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸*N*, *N*-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸*tert*-ブチルアミノエチル、メタクリル酸2-スルホエチル、メタクリル酸トリフルオロエチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-*n*-ブトキシエチル、メタクリル酸2-クロロエチル、メタクリル酸*sec*-ブチル、メタクリル酸*tert*-ブチル、メタクリル酸2-エチルブチル、メタクリル酸シンナミル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロペンチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸フルフリル、メタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル、メタクリル酸3-メトキシブチル、メタクリル酸2-メトキシブチル、メタクリル酸2-ニトロ-2-メチルプロピル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-フェノキシエチル、メタクリル酸2-フェニルエチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸プロペルギル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、およびメタクリル酸テトラヒドロピラニルである。

使用するアクリル酸エステルは例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、およびアクリル酸*n*-デシルを含む。

また、アクリル単量体は例えばヒドロキシ、

カルボキシ、アミノ、イソシアネート、等の官能基を含有するアクリレート、またはメタクリレートを含むことができる。官能性重合体は通常官能性単量体を用いる重合により、または本発明の重合体を後反応させて目的の官能性を導入して作ることができる。

アクリル単量体として用いるアクリル酸誘導体はアクリル酸、アクリロニトリル、アルファクロロアクリル酸メチル、2-シアノアクリル酸メチル、N-エチルアクリルアミド、およびN,N-ジエチルアクリルアミドを含む。

適切な官能基を含有するメタクリル酸、またはアクリル酸のエステルは単量体として使用してもよい。好ましい官能性アクリレートとメタクリレートは例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ヒドロキシアルキル、およびメタクリル酸ヒドロキシアルキルを含む。

好ましいヒドロキシ官能性単量体は例えば

ル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、クロトン酸メチル、クロトン酸、無水マレイン酸を含む。

好ましい単量体供給原料はアクリル酸2-エチルヘキシルとアクリル酸のようなモノマー供給原料、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルのようなターモノマー供給原料、酢酸ビニル、酢酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルのようなテトラモノマー供給原料を含む。適切な単量体と、このような単量体の濃度を予め選択することで、生成する重合体のガラス転移温度 T_g を変えて、目的のより硬質、またはより軟質の重合体を得ることができる。高融点のより硬質の重合体を生ずる傾向にある単量体は例えばメタクリル酸 $C_1 \sim C_8$ アルキル、または酢酸ビニルである。より軟質な重合体を生ずる傾向にある単量体はアクリル酸アルキル、メタクリル酸 C_1 またはそれ以上のアルキルで、例えばア

クリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-クロル-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシメチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、メタクリル酸5,6-ジヒドロキシヘキシル、等を含む。

また、ヒドロキシル、またはその他の官能性はエステル化、またはエステル交換技術のような標準技術で重合体を後反応させて本発明の重合体中に導入してもよい。

また、本発明はモノマー、ターモノマー、テトラモノマーのような二種、またはそれ以上のアクリル単量体混合物からの共重合体の製造に適用される。少なくとも一種のアクリル単量体と少なくとも一種の非アクリル性で非スチレン性のエチレン系改質性単量体の混合物を本発明で重合できる。

適切な改質性エチレン系単量体は酢酸ビニ

クリル酸 n -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸 n -オクチルを含む。

本発明の単独重合体以外に本発明の方法で製造する好ましい共重合体は硬質対軟質アクリル単量体の重量比が1:5~5:1である前記の硬質、軟質重合体を含む。用途の広い、特に好ましい軟質重合体はアクリル酸とメタクリル酸の $C_1 \sim C_8$ アルキルエステルのようなアクリルエステル単量体から製造したものである。

アクリル共重合体製造用の好ましい単量体供給原料は約50~95%、好ましくは約60~90%の少なくとも一種のアクリル単量体と、約5~50%、好ましくは約40~10%の官能性アクリル単量体を用いる。

本発明の好ましい官能性重合体は酸性、またはヒドロキシ官能性である。ヒドロキシ重合体は本発明の重合体を架橋させるのに十分なヒドロキシ基含有単量体を含むことが必要である。本発明によつて製造でき

るこのような重合体は例えば米国特許第4,178,320号、第4,276,212号、第4,276,432号、第4,293,661号に開示されている。

アクリル酸またはメタアクリル酸の好ましいアルキルエステルは炭素数が1~8のアルキル基を有しており、例えばアクリル酸とメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、イソアミル、2-エチルヘキシル、およびオクチル・エステルである。

アクリル酸とメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルはヒドロキシ基が結合している定炭数が2~6のアルキレン基を含有している。これらの単量体は、例えば、アクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシエチルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシプロピルエステル、アクリル酸またはメタクリル酸のヒドロキシヘキシルエステルである。このほかの共重合性単量体も使用できる。

重合体製品の架橋に利用できる硬化剤は例えばポリエポキシド、ポリイソシアネート、尿素-アルデヒド、ベンズグアナミン・アルデヒド、またはメラミン-アルデヒドの縮合生成物等を含む。特に好ましいのはメラミン-ホルムアルデヒド縮合生成物、例えばポリメトキシメチルメラミン、好ましくはヘキサメトキシメチルメラミンである。メラミン-ホルムアルデヒド、または尿素-ホルムアルデヒド硬化剤を用いるときは、酸性触媒、例えばトルエン・スルホン酸を用いて硬化速度を促進することが好ましい。これらの架橋硬化剤は、例えば、メラミンまたは尿素とホルムアルデヒドと炭素数が4までの(4を含む)の各種アルコールとの反応生成物である。これらの液状架橋剤は不揮発分含有量が実質的に100%である。本発明の目的では、塗料の最終固形分含有量を低下する恐れのある外来の稀釈剤は導入しないことが重要である。

特に好ましい架橋剤はアメリカン・サイア

好ましい熱硬化性重合体はターポリマー、例えばメタクリル酸メチル/アクリル酸2-エチルヘキシル/メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ブチル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸ヒドロキシエチル、および酢酸ビニル/アクリル酸ブチル/メタクリル酸ヒドロキシエチルを含む。

本発明の方法で製造した熱硬化性重合体は室温で固体、または液状でありうる。本発明の目的では、重合体は25℃で測定したガードナー・ホルト粘度が約2-6以下のときは液状であると考えられる。

配合物に添加する架橋剤の特性と量は熱硬化性重合体のガラス転移温度 T_g を考慮して、予め選択し、目的の固体、または液状塗料組成物が得られるようにする。従つて、適切な重合体と架橋剤を予め選択することにより、液状製品が得られる。液状製品はそれだけで単独に溶媒を用いずに多くの用途で使うことができる。

ナミド社がサイメル(Cymel)の商標名で販売しているものである。特にアルキル化メラミン-ホルムアルデヒド樹脂であるサイメル301、サイメル303、サイメル1156が本発明の組成物に有効である。

本発明の方法を実施するのに適した開始剤は一次反応でラジカルに熱分解する化合物である。適切な開始剤は好ましくはラジカル分解反応での半減期(可使時間)が90℃で約1時間、より好ましくは100℃で10時間である。明らかに100℃以下の温度で約10時間の半減期の開始剤も使うことができる。適切な開始剤は例えば1-ヒ-アミルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、アゾ-ビス-イソブチロニトリル、1-ヒ-ブチルアゾ-シアノシクロヘキサンのような脂肪族アゾ化合物、過オクト酸ヒ-ブチル、過安息香酸ヒ-ブチル、過酸化ジクミル、過酸化ジヒ-ブチル、ヒドロ過酸化ヒ-ブチル、ヒドロ過酸化クメンのような過酸化化合物およびヒドロ

過酸化物等である。開始剤がフリー・ラジカルを生成する限り、開始剤はなんでもよい。

開始剤は好ましくは単量体と同時に供給する。このためには、開始剤を単量体供給原料と混合するか、反応系にもう一つの供給原料として供給する。開始剤の量は本発明の方法では重要である。

以前には、分子量分布が狭く、粘度が低く、色の良い重合体を製造する塊状重合の総合反応速度からみてスチレン型の単量体が必要であると考えられていたが、これらの非スチレン系単量体から低分子量重合体が180℃～270℃の温度で連続塊状重合を行つて製造でき、しかも僅かのパーセントのフリー・ラジカル開始剤を用いるだけである。開始剤の量が比較的少く、熱的反應開始をする単量体がないため、生成した製品は驚異的であつた。

180℃～270℃の範囲外の温度ではいろいろな問題が現われる。低温度、例えば180℃以下では、製品の分子量は増加する、

これらの低温度で形成される製品は粘性が高く、取扱いがむずかしい。高温では二量体と三量体が過度に生成する。天井温度とは重合速度が解重合速度に等しい温度のことである。天井温度近辺では、重合と解重合との競合により重合速度は低下し、生成する重合体の分子量も低下し、転化率も低下し、生成する重合体も不均質性が増加する。

この現象は逆に過剰量の不純物と発色団(約270℃以上の温度で生成する着色物)が存在することを部分的に説明するものである。更に、反応温度が高いと従来からの重合装置の弁、シール、継手への要求が厳しくなる。このように温度が高いと、故障、もれ、過熱の傾向が強まる。

従つて、開始剤の対単量体添加モル比が少くとも約0.0005:1のときは反応温度を下げて、純度、色、転化率を改善し、加工条件を容易にすることができ、また低分子量と分子量分布を維持、または改善できる。更に、

循環せずに回収する重合体製品の収率は理論収率の少くとも75%である。収率が理論収率の約75%以下であるときは、収率を改善するために製品を循環するが、その期間にいろいろの問題が出てくる。例えば、特に収率が実質的に低いときには、未反応単量体比が大きく変化する。循環して製造した重合体は単量体比が目的の重合体と大きく違つてくる。製品の固形分含有量も影響を受け、その品質も悪くなる。また、循環する追加容量の製品の追加監視と貯蔵設備も必要となる。循環中供給原料を調整して低下した反応率の効果を軽減して、変化する未反応単量体比の存在を考慮することができる。

選択した単量体の特性により製品はたとえ転化率が高くても供給原料の含有量を調整することで有利になることがある。

過剰の開始剤を用いることは不経済であり、生成する重合体の性質を特に改善するものではなく、また通常付加経費を正当化するほど

十分に反応条件に影響を与えるものでもない。従つて、一般には開始剤の対合計単量体添加のモル比が約0.04:1以下とすることが必要である。必要ならば、ある種の状況下ではやゝ高い比をとすることができるが、通常約0.06:1までであり、生成する製品の分子量を減少させ、分布を改善するために別の手段を用いることができる。しかし、最高の転化率と重量分布は通常開始剤の対単量体のモル比が約0.005:1～0.04:1のときに達成される。反応開始の唯一の源は開始剤と考えられているので、このような比較的少量の開始剤で分子量範囲が狭く、分子量の低い製品が製造できることは驚異的である。これは単量体自体によるラジカル連鎖移動が意外なほど高いことによると考えられるが、この理論はまだ確められていない。更に、本発明の方法での収率が通常定置収率に近い。すなわち、理論収率の100%に近い。

工業上、開始剤の対単量体モル比として

0.005 : 1 ~ 0.015 : 1を用いることが特に好ましい。

必要ならば、単量体の重量基準で約0 ~ 25%、好ましくは0 ~ 15%の反応溶媒を用いる。溶媒を用いるときは、溶媒は単量体供給原料と同時に供給するか、もう一つの供給原料として反応系に供給することもできる。特定の溶媒の選択とその添加量は特に選択した単量体、製造した重合体の目的の用途にもとづいて行われ、また反応パラメーター制御を補助するために行われる。一般には最少限の溶媒を用いて分離と回収の条件を軽減し、汚染物の形成を最小限にするのが好ましい。溶媒の連鎖移動効果は過剰の二量体、三量体の製造に、副生発色団の生成に寄与するとされている。

一般に、溶媒の使用は使用反応温度を低下し、流量を減少させ、溶融重合体製品の溶液粘度を低下し、放熱子として働き暴走反応を防ぎ、冷却条件を緩和し、重合体製品の可塑

更に、最少限の反応が起る場合は若干のグリコールも反応溶媒として用いることができ、エチレングリコール、プロピレン・グリコール、ブチレン・グリコールとこれらの各種のポリエーテル類似体が含まれる。例えばヘキサノール、デカノールのような脂肪族アルコールも用いることができる。更に、各種の炭化水素留分も利用でき、一番好ましいものはソルベツソ 150、またはソルベツソ 100（ハンプル・オイル・アンド・レファイニング・カンパニーの登録商標）である。芳香族溶媒、例えばトルエン、キシレン、クメン、エチル・ベンゼンも使用できる。

好ましい溶媒は酢酸セロソルブとエクソン・ケミカルによりイソパールという商標で販売されているようなイソパラフィン系炭化水素である。特に有用なイソパラフィン系炭化水素は沸点範囲が130℃ ~ 190℃のものである。

本発明の方法の望ましい結果を得るのに必

化に寄与し、溶媒が樹脂とエステル化するときには酸価を低下させ、生成する製品の分子量を低下させる。

本発明の低分子量重合体を製造するため従来から一番よく用いられる重合溶媒、または反応溶媒を本発明の方法でも用いることができる。沸点の高い溶媒は高温でその蒸気圧が低いために好ましい。一般には沸点が100℃以上、特に150℃以上の溶媒が更に好ましい。このような高沸点溶媒は例えばベンジルアルコール、トルエンアルコール、等の芳香族アルコール、ジエチレングリコール、セロソルブ（ユニオン・カーバイド・コーポレーションの登録商標）、ブチルセロソルブ、酢酸セロソルブ、カルビトール（ユニオン・カーバイド・コーポレーションの登録商標）、（ポリ）アルキレン・グリコール・ジアルキル・エステル、等のアルコールとグリコールのエーテル、エステル、混合エーテル、混合エステルである。

要ではないが、特定の性質、または特に低分子量にするときは少量の連鎖移動剤を加えることが望ましい。連鎖移動剤を用いる場合は、例えば0 ~ 2モル%の量で用いる。連鎖移動剤は例えばプロモトリクロロメタン、ベータメルカプトプロピオン酸イソオクチル等を含む。

反応域内の溶融樹脂混合物は加速的に反応させて加工が容易で、均一、濃縮重合体製品にするのに充分な高反応温度に維持する。一般にこの目的およびそのほかの目的では反応温度を好ましくは約180℃ ~ 270℃に維持する。約180℃以下の温度では重合体製品は過剰の溶媒添加を行わないと、高固形分塗料として一般に受容されているものよりも分子量が高く、分子量分布が広くなる傾向にある。反応転化率は低下し、高分子量部分も増加する。この製品は効率の良い加工には粘性が過度に高くなる傾向にあり、高固形分の製品を得ることは容易でない。

約180℃～約215℃の反応温度では本発明の方法では多くの場合溶媒を用いて転化率を向上させ、製品の均一性を向上させ、発色団を減少させ、粘度を低下させることが有効である。必要ならば使用する開始剤の量を本発明では増加して反応パラメーターを改善し、製品の性質を向上することができる。

反応温度が約270℃に接近し、または越えると、製品の品質は悪くなる。例えば、反応温度が高いと、重合体製品は変色する傾向にあり、恐らくは望ましくない副生物、例えば酸化生成物の形成によつて生じた望ましくない黄変が生ずる。更に、生成する重合体製品は解重合、可逆反応、その他の副反応のような過度の天井温度効果を受け、二量体、三量体、その他の低分子量オリゴマー系の汚染物を生ずる。このような副生物は製品重合体を汚染し、その色違に寄与し、またはこれから作つた塗料組成物の仕上げ塗装を標準以下とする。更に、反応装置はこのような昇温下

では急速に劣化し、弁、継手、シール部からの反応混合物のもれが生ずる。

一般に、最良の結果が得られるので、約215℃～260℃の反応温度とするのが更に好ましい。

一般に、反応域での反応時間、または滞留時間は反応系を通過する成分の流量によつて調整される。滞留時間は流量に反比例する。任意の温度では重合体製品の分子量は滞留時間が長くなれば一般に増大する。

従つて、これらの因子から少くとも約1分の反応滞留時間で充分に反応を完結させることが好ましい。従つて、反応滞留時間を最小にしたときに最良の結果が得られることが多いと考えられる。この下限は多くの場合重合熱の除去で調整する。更に、定常状態の反応条件を達成することはむずかしい。反応域での滞留時間は反応温度が低いときは1時間にもなるので、通常変色反応、およびその他の副反応から滞留時間を短縮することが余儀な

くされる。多くの場合、滞留時間は約1～30分、好ましくは1～20分である。一般に、滞留時間が長いと、製品の収率が上昇するが、製品収率の増加率は一般には反応が約30分経つと非常におそくなる。更に重要なことは、約30分経つて、解重合が生ずる傾向にあり、望ましくない発色団と副生物の生成するようになる。

特定の流量の選択は反応温度、成分、目的の製品の分子量、目的の多分散性、使用する特定の装置に左右される。

最良の結果は残留単量体を低く、目的の M_n と M_w の任意の樹脂を作る上で、反応温度と滞留時間を本明細書に記載の原則に従つて相互調整する。

密閉系内での反応圧力は未反応単量体と、供給原料中(例えば水)、または反応混合物副反応生成物中に存在するその他の揮発分との残留蒸気圧の関数である。定常状態では本発明の方法は正圧下で実施されるが、反応圧

力は収率には何等の著効もないと考えられる。反応圧力の上限は装置容量の関数であるが、下限は原料供給速度と単量体組成の関数である。温度が高いと、生ずるガス圧も高くなり安全処理上特別の装置と手順が必要となる。

高固形分の塗料に通した本発明の方法で製造した重合体は M_n が約700～約6000、好ましくは約1000～3000、もつとも好ましくは約1000～2500である。このような樹脂をその T_g と最終用途により塗料溶媒を用い、または用いずに使用するときはその粘度は約0.1～約5ポイズとすることが必要である。熱硬化性樹脂では、好ましい粘度は約0.5～1ポイズである。これらの粘度はガードナー・ホルツ値でA-4～S、A～Dにそれぞれ対応する。この目的、またはこれ以外の目的では、本発明の方法で製造した重合体の多分散性比は約3以下であり、好ましくは約2.5以下、もつとも好ましくは約1.5～2.2である。分布指数は約5.0以下で

あることが必要で、最良の結果を得るには好ましくは約4.0以下であることが必要である。

本発明の方法は循環せずに理論収率の少くとも約75%の収率が達成される。本発明の詳細な説明に述べたように反応パラメータと単量体を適切に選択すれば理論収率の90~99%の収率が滞留時間1~20分で通常達成され、不揮発分含有量は90~99%である。

生成する樹脂のT_gにより、樹脂は液状、または固体として得られる。或る種のカルボキシル基含有樹脂は酸性官能性をアンモニアのような塩基で中和することで水性樹脂型に変えることができる。

高固形分の熱硬化架橋性重合体は多くの用途があり、電機器具エナメル塗料、オーバープリント・ワニス、接着剤、自動車、トラック、または航空機の外装仕上げ材料、塗料、等に容易に配合できる。

硬質、軟質の高固形分付加重重合体は床仕上

ワックス・エマルジョン、および可塑剤、界面活性剤、有機溶媒および／もしくは有機塩基の発泡防止剤のような助剤と共に床磨き組成物に含有させ、すぐれたレベリング性と洗剤耐性が得られる。ワックス配合物はすぐれた光沢の無色の仕上塗装ができ、黄変と洗剤の作用に高い耐性がある。

接着性がすぐれたインキが本発明の重合体を結合剤として用いて調製できる。

本発明の方法はアクリル単量体を重合条件と流量を適切にバランスさせて分子量分布の狭い共重合体へ重合させるための可変充填型攪拌反応器を用いることを含むものである。反応域はビニル系重合体製造用の利用可能容積の最小10%から100%の可変充填操作ができる任意の型式の連続攪拌槽型反応器から成る。この連続攪拌槽型反応器は横型でも、縦型でもよく、冷却ジャケット、内部冷却コイル、または蒸発単量体の抜出し、凝縮し、凝縮単量体を反応域へ戻すこととから成る制

げ材料、インキ分散剤、水系透明オーバープリント・ワニス、含浸剤、結合剤、可塑剤、レベリング剤、溶融流れ改良剤、等に容易に配合できる。

その他の軟質樹脂は官能液、油、等として用いられる。

本発明の重合体を用いることにより、室温で可使粘度を有する本質的に溶媒を含まない塗料系が得られ、これらの系はホット・スプレー、ロール塗布、等の標準的工業塗布法で塗布できる。本発明の方法で製造した製品は溶媒、充填剤、顔料、流れ調整剤、等を添加してこのような塗料系に配合できる。このような塗料は通常の前剤を添加してカン、コイル、織布、ビニル、紙、金属家具、電線、金属部品、木質パネル、等に塗布できる。

アルカリ可溶性樹脂、すなわち、酸性官能性がある樹脂は入手可能な水性塩基を用いる樹脂型に配合して適切なメツキ・アクリル、メタクリル、または共重合体エマルジョン、

御を含む任意の所望の手段によりその内部の温度を精密に制御する必要がある。この反応域は必要ならば直列に操作する複数の連続攪拌槽型反応器から構成してもよいことは当該技術の専門家にとっては判りきつたことである。同様に若しいくつかの比較的小さい反応器を用いてこの目的の単一大型反応器よりも最終反応域の容量としたいときは、このような反応域は並列に操作される2基、またはそれ以上の連続攪拌槽型反応器から構成することも判りきつたことである。

押出機、または逆流混合反応器を改造して本発明の方法をこれで行うことも本発明の範囲内である。

本発明の方法を実施するのに極めて適切であることが判つた連続攪拌反応器の好ましい型は重合用の予め選択した温度を維持するため、連続的に供給する単量体組成物の昇温で利用されなかつた重合熱を除去するのに充分な冷却コイルが備つた槽型反応器である。好

ましくは、このような連続的に攪拌する槽型反応器はモーターのような外部動力源で駆動する少くとも1箇、通常それ以上の羽根型攪拌機が設けられている。少くとも1箇のこのような攪拌機は最小充填、すなわち、その容量の最小10%での操作時でも反応器内に入つた液を攪拌するように配置されている。必要ならば、このような連続攪拌槽型反応器は操作の効率向上と安全性のための追加手段、例えば、若し何等かの理由で通常の滞留時間が延びたときに重合の暴走を効果的に防止するための一連の追加内部冷却コイルとか、反応器の内容物の追加冷却、または加熱用の外部ジャケットを設けることができる。

本発明の連続塊状重合法を操作するには製造する重合体の形態とその製造速度上での選択の融通性と範囲が重合反応条件を適切に選択することで実現できる。操作的には、上記のポリアルケニル芳香族とアクリル単量体、開始剤から成る単量体供給原料組成物が反応

器に供給され、単量体供給原料を約180℃～270℃に昇温して重合を開始する。反応器には単量体の反応原料を貯えた攪拌供給原料タンクから原料供給される。反応器内圧力は40～400 psia、またはそれ以上に变化する。

目的の予め選択した液面まで反応器に最初に充填し、供給単量体を凡そ目的の固形分含有量まで重合させてから、反応器に供給した単量体組成物の容積を反応器内の予め選択した液面を維持する値に調整する。このあとで、重合体と単量体の混合液を反応器から抜き出し、反応域でのこの混合液の予め選択した液面を維持する。重合条件はこの混合液中に選択した分子量で選択した転化率の重合体、または重合体の選択された固形分重量パーセントが得られるように反応器内で連続的に維持する。反応域は最低約50重量%から最大99重量%の重合体濃度、または固形分パーセントの混合液が得られるように操作する。

反応器の充填液面は可使容積の最低10%から最大100%まで変化でき、任意の手段、例えば液面制御計、および反応器からの移送ラインの連動弁、またはポンプにより制御できる。

反応器内の温度制御用に任意の手段を用いることができる。温度は冷却液、例えば油を反応器に設けた内部冷却コイル内を循環させて制御するのが好ましい。比較的冷い単量体組成物を供給して放出重合熱の大部分を除去することもでき、内部冷却コイルが残りの熱を除去して、反応器内の混合液の温度を予め選定した値に制御し、目的の転化率、平均分子量、分子量分布の重合体が製造される。

重合体の濃度が増加すると、暴走反応による被害の可能性は実質的に低下する。一般に反応域ではMnが約1000～3000、分子量分布が比較的狭く、固形分含有量が80～99重量%の重合体を製造するのが好ましい。反応域の滞留時間は約1～60分である。

反応後、生成混合物を分離と製品回収に付する。未反応単量体は好ましくは単量体供給原料に循環する。分離工程では揮発成分、例えば溶媒、その他の副生物は気化し、適切には循環する。また、分離中に、反応混合物は好ましくは脱蔵器に導き、混合物から揮発成分を気化する。この工程では、従来の装置、例えば薄膜蒸発器の利用が容易にできる。

一般に、本発明の方法の装置は当該技術では公知であり、米国特許第3,968,059号、米国特許第3,859,268号のようにほかの塊状重合法に使用することが開示されている。

回収工程では、脱蔵器からポンプで抜き出した樹脂製品は適切な手段で固化し、または適切な溶媒系に溶解する。この樹脂製品は従来のフレーク製造機を用いて固化してもよい。製品フレークは公知の技術で包装する。例えば、フレークをフレーク・ビンに吸引導入し、次いで袋詰機に輸送する。

下記の実施例は当該技術の専門家に本発明

の原理と実施を更にはつきりと説明するためのもので、それ自体本発明を限定するものではなく、ある好ましい実施態様を説明するものである。これらの実施例では、重合体製品の分子量は従来からのゲル透過クロマトグラフィ法で測定したものである。

実施例 1

加熱、または冷却できる油ジャケットがある容量 1 ガロンの縦形攪拌槽型反応器を加熱し、反応温度を 230℃ に維持した。次いで、この反応器にその容積の 50% までアクリル酸 2-エチルヘキシルと過酸化ジ-tert-ブチルを 0.005 : 1 の対単量体モル比で充填した。追加アクリル酸 2-エチルヘキシルを一定の供給速度で原料タンクから定量供給した。アクリル酸 2-エチルヘキシルが反応器に導入されるとすぐに重合は開始した。槽型反応器の内容物は連続的に攪拌した。反応器を容量の 50% まで充填したのち、出口を開いて、アクリル酸 2-エチルヘキシル反応混合物を

連続的に抜き出した。同時に新しいアクリル酸 2-エチルヘキシル単量体を供給して反応器内の 50% 充填液面を維持した。この目的では、供給速度は 15 分の滞留時間を達成するのに反応器 1 ガロン当り毎分 0.26 ポンドに維持した。油を反応器ジャケットに循環して 230℃ の一定反応温度に維持した。

このあと、反応混合物を薄膜蒸発器に導入し、未反応単量体、副生物を含む揮発成分を気化し、重合体製品を回収した。製品収率は理論収率の 96.3% であつた。

M_n が 1820、 M_w が 3460、 M_z が 6480、多分散性比が 1.9、分布指数が 3.57 のアクリル酸 2-エチルヘキシルの単独重合体を得られた。生成した重合体の不揮発分は 98.8% であり、重合体はガードナー・カラーが 1、ガードナー・ホルト粘度が 2 であつた。

下記の実施例では特記しない限り、使用した開始剤は過酸化ジ-tert-ブチルである。更に、特記しない限り、滞留時間は 15 分で

ある。

実施例 2

第 1 表に示す如く滞留時間を変化させた以外は実施例 1 の手順を繰返した。ガードナー・カラー、ガードナー粘度、ブルツクフィールド粘度、分子量、分子量分布、およびガラス転移温度、転化率をそれぞれの試験番号毎に測定した。そのデータを第 1 表に示す。

試験番号	滞留時間 (分)	物性	カラー	粘度	ブルツクフィールド	M_n	M_w	M_z	W/N	Z/N	Tg	転化率
A	1	1	1	Z	2375	1730	3630	7710	2.09	4.44	-84	97.5
B	2	1	1	Z/Z-1	2888	1780	3790	8180	2.12	4.59	-84	97.9
C	3	1	1	Z/Z-1	3050	1810	3870	8350	2.14	4.62	-83	96.4
D	5	1	1	Z/Z-1	3130	1740	3810	8170	2.19	4.7	-84	83.2
E	10	1	1	Z/Z-1	2892	1720	3800	8270	2.21	4.8	-83	85.6
F	15	1	1	Z/Z-1	2650	1750	3960	8610	2.26	4.91	-82	97.4
G	20	1	1	Y/Z	3060	1700	3400	6600	2.04	3.96	-81	95%
H	30	1	1	Z/Z-1	3650	1800	4100	8700	2.29	4.92	-70	96%

第1表に示すように製造した全試料のカラーは極めて良く、分子量分布 W/N 、 $2/N$ は極めて均一で、一般にそれぞれ2.3以下、5以下である。第1表に示すように重合体は全滞留時間範囲期限にわたつて一般に類似しているので、滞留時間による効果は比較的殆んどない。

実施例3

開始剤の量を第2表に示すように変化させた以外は実施例1の手順を繰返した。

第2表

試験番号	A	B	C	D	E	F*
温度	0.25	0.50	2.0	4.0	6.0	8.0
開始剤(モル%)	1	1	1	1	1	3
物性	Z-1	Z	Z/Z-1	Y/Z	Y	X
カラー	2544	2950	2650	2108	1920	1444
粘度	1850	1820	1750	1640	1570	1500
ゲル率	3530	3460	3960	3900	3900	3680
分子量	6850	6480	8610	9060	9220	8790
W/N	1.9	1.9	2.26	2.37	2.47	2.45
Z/N	3.7	3.57	4.91	5.52	5.85	5.87
Tg	-80	-82	-82	-81	-80	-82
転化率	96.2	96.3	97.4	97.2	96.4	96.1

* = 比較例

第2表の試験番号Fは比較例である。この実施例から、開始剤の量を6.0%以上にすると、カラーは増加し、製品の粘度は減少することが判る。更に、開始剤の量が4%、またはそれ以上のときは Z/N 比は5以上になることが判る。これから分子量分布を極めて狭くするには4%以下の開始剤を使用することが好ましい。

実施例4

温度と開始剤の量を第3表に示すように変化させた以外は実施例1の手順を繰返した。

第3表

試験番号	A	B	C	D	E	F	G	H
温度	190°C	190°C	215°C	230°C	240°C	265°C	270°C	280°C
開始剤(モル%)	0.5	6.0	6.0	0.5	2.0	2.0	0.5	0.5
物性	1	1	1	1	5	6	3	3
カラー	Z-4	Z	Z-2/Z-3	Z	X/Y	V	W	V
粘度	10800	305000	6600	2950	2620	1430	1476	1104
ゲル率	2770	2900	2000	1820	1500	1300	1330	1240
分子量	7300	163800	7000	3460	3200	2300	2300	2030
W/N	18920	1275000	20300	6480	6700	4100	4010	3380
Z/N	2.63	55.58	3.52	1.9	2.09	1.77	1.74	1.64
Tg	682	432.62	10.24	3.57	4.45	3.19	3.0	2.72
転化率	-84	-77	-80	-82	-80	-81	-83	-84
	97.2	97	96	96.3	92	91	87.2	91.8

いずれの場合も270℃の試験以外は分子
量分布もカラーも極めて良好である。

実施例7

配合混合物がアクリル酸2-エチルヘキシル55モル%、メタクリル酸ヒドロキシエチル30モル%、メタクリル酸メチル15モル%含有する以外は実施例1の手順を繰返した。この配合物は酸化ジ-tert-ブチル2モル%、溶媒0%を用い230℃で滞留時間15分で製造した。得た黄色の製品ができ、粘度は極めて高くガードナー法では測定できず、ブルックフィールド粘度は55,800センチポイズであつた。数平均分子量は1190、重量平均分子量は2000、Z平均分子量は3380で、W/N比は1.67、Z/N比は2.83、転化率は96.7%であつた。

実施例8

単量体混合物がアクリル酸2-エチルヘキシル80モル%、酢酸ビニル20モル%であり、反応温度が240℃である以外は実施例

1の手順を繰返した。生成した製品はカラーが2、ガードナー粘度がZ-5、ブルックフィールド粘度が10,500、分子量分布は次のようであつた。 M_n 1780; M_w 4900; M_z 12750でW/N比は2.74、Z/N比は7.14、転化率は97.4%であつた。これらの単量体のこの一回の試験でZ/N比は目的の範囲であつたが、類似の組成の樹脂が近似の分子量分布で製造されたことが考えられる。

実施例9

単量体混合物がアクリル酸2-エチルヘキシル80モル%、アクリル酸20モル%であり、反応温度が220℃である以外は実施例1の手順を繰返した。生成した製品は黄色で、粘度が極めて高く、ガードナー粘度法も、ブルックフィールド粘度法でも測定できなかつた。分子量分布は M_n が1800、 M_z が13080、W/N比が2.78、Z/N比が7.25で、反応率は96.1%であつた。

実施例10

反応単量体としてアクリル酸ブチルを100%用いた以外は実施例1の手順を繰返した。溶媒量と温度は第6表の如く変化させた。

試験番号	温度	開始剤	溶媒	物性	カラー	粘度 ガードナー	ブルックフィールド	N	W	W	W/N	Z/N	Tg	転化率
A	200℃	2	0	1	Z-5/2-6	19000	2600	18600	103150	7.16	39.73	-65	97	
B	230℃	2	0	1	Z-2/2-3	4080	1880	5840	16840	3.11	8.97	-74	96	
C	270℃	2	0	3	V/W	1170	1260	2520	4980	1.99	3.95	-72	92	
D	190℃	2	15	1	Z-3/2-4	7300	2160	6770	20330	3.13	9.39	-69	100	
E	230℃	2	15	1	X	1648	1360	2810	5870	2.07	4.32	-71	91	
F	270℃	2	15	7	V	1052	1090	1940	3490	1.79	3.2	-72	74	

いずれの場合も270℃を除き実質的に無色の製品が得られた。また、分子量分布は温度が低いと若干広く、230℃～270℃と温度が高いと狭くなる。

実施例11






溶媒を15%加え、温度を170℃から270℃へと変化させ、単量体混合物がメタクリル酸メチル60モル%、アクリル酸エチル40モル%である以外は実施例1の手順を繰返した。結果を第7表に示す。

第7表

試験番号	温度	開始剤	溶媒	物性	カラー	粘度	ガードナー ブルクフィールド	N	W	Z	W/N	Z/N	Tg	転化率
A	170℃													
	2					粘度高すぎる								
	15					粘度高すぎる								
B	230℃													
	2					粘度高すぎる								
	15					粘度高すぎる								
C	270℃													
	2													
	15													

製造した樹脂は固体であり、粘度測定はできなかつた。分子量分布は比較的狭く、転化率は普通である。

出 願 人： エス.シー.ジョンソン アンド サン,
インコーポレーテッド

代 理 人： 岡 部 正 夫 
安 井 幸 一 
井 上 鏡 雄 
加 藤 伸 晃 
加 藤 一 男 
中 山 健 一 